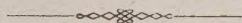


UEBER DAS SPECIFISCHE
Drehungsvermögen einiger Alkaloïde

BEI

GEGENWART VON SÄUREN.



INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

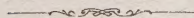
DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HEINRICH TYKOCINER

AUS KALISCH.



FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Seinen lieben Eltern

als

Zeichen seiner Dankbarkeit

g e w i d m e t

vom

Verfasser.

Ueber das specifische Drehungsvermögen einiger Alkaloïde bei Gegenwart von Säuren.

Was die theoretischen Anschauungen über die Ursachen der Cirkularpolarisation der organischen Körper betrifft, so ist in letzter Zeit von Le Bel¹⁾ und J. H. Van't Hoff²⁾ eine Theorie aufgestellt worden, die bis jetzt allen bekannten Thatsachen entspricht und daher auch beinahe allgemeine Anerkennung gefunden hat. Ich will hier dieselbe nur kurz andeuten. Dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass in activen organischen Substanzen ein in vier verschiedenen Bindungen befindlicher Kohlenstoffatom angenommen wird, sogenanntes assymetrisches Kohlenstoffatom. Durch die verschiedene Anziehung befinden sich diese vier verschiedenen Radicale in ungleichen Abständen vom Kohlenstoffatom; die dadurch gebildete Figur ist ein unregelmässiges, keine symmetrischen Ebenen besitzendes Tetraëder, welches, wie alle Tetraëder, in zwei verschiedenen Modificationen auftreten kann, wodurch eine verschiedenartige, schraubenförmig nach rechts und links gehende Gruppierung der Eckpunkte um die Axe bedingt wird.

Durch die verschiedene Verdichtung des Aether's um dieses assymetrische Kohlenstoffatom soll nun das Verhalten der activen Körper gegen den linear-polarisirten Strahl bedingt sein.

Nach dieser kurzen theoretischen Einleitung gehe ich nun zu meinem eigentlichen Thema über.

¹⁾ Bulletin de la société Chimique 22, 237.

²⁾ Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1877.

Der Zweck folgender Untersuchung war, zu untersuchen, wie sich das specifische Drehungsvermögen einiger einsäuriger Alkaloïde, und zwar des Strychnin's, Brucin's, Codein's und Morphin's bei Zusatz von Säuren in verschiedenen Verhältnissen ändert, um festzustellen, ob keine Gesetzmässigkeit in ihrem Verhalten zu finden wäre. Diese Untersuchungen sind deshalb besonders interessant, weil mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. A. C. Oudemans junior,¹⁾ auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, früher eine ähnliche Untersuchung über die China-Alkaloïde ausgeführt hat, wobei er einen auffallenden Unterschied in dem Verhalten der einsäurigen und zweisäurigen Alkaloïde bei Gegenwart von Säuren beobachtete.

Bei letzteren trat das Maximum des Drehungsvermögens höchst unregelmässig auf, der Zahlenwerth der Maxima hatte untereinander sehr beträchtliche Unterschiede aufzuweisen und war nicht die geringste Beziehung zwischen den einzelnen Zahlen herauszubekommen. Bei ersteren dagegen war eine merkwürdige Uebereinstimmung der Zahlenwerthe für die Maxima beobachtet worden. Das Maximum des Drehungsvermögens war beinahe immer erreicht worden, wenn das Alkaloïd in der zur Sättigung gerade nöthigen Säuremenge gelöst wurde. Ueberhaupt waren die einsäurigen Alkaloïde in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht bei Gegenwart von Säuren sehr gleichartig.²⁾

A. C. Oudemans sprach³⁾ daher schon die Ansicht aus, dass dieses übereinstimmende Verhalten der Lösungen einsäuriger Alkaloïde in verschiedenen Säuren seinen Ursprung wahrscheinlich in einem Naturgesetze habe,

¹⁾ Liebig's Annalen 182, 51 ff. und 197, 48—64.

²⁾ Annal. d. Chem., 197, 64 ff.

³⁾ Loco citato.

welches er folgendermassen formulierte: „Das specifische Drehungsvermögen der Alkaloïde wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modificirt, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloid's durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden können.“

Er wies auch darauf hin, dass der Unterschied in dem Verhalten der zwei- und einsäurigen Basen gegen das polarisirte Licht dazu führen könnte, die Natur einer Base, d. h. ob dieselbe ein-, zwei- oder mehrsäurig sei, zu bestimmen. Um diese Verhältnisse in Betreff der vier einsäurigen Alkaloïde, des Brucin's, Strychnin's, Morphin's und Codein's in's Klare zu bringen, ist die folgende Untersuchung ausgeführt worden.

Wie weit dieses gelungen und die Consequenzen, die daraus zu ziehen sind, wird das Weitere beweisen.

Um das Maass der Zuverlässigkeit meiner Untersuchungen zu beweisen, erlaube ich mir Einiges über meine Untersuchungsmethode vorzuschicken. Die Beobachtungen, die mit einem Laurent'schen Halbschattenapparat aus der Werkstätte des Pariser Optikers Laurent angestellt wurden, beziehen sich auf das homogene Natriumlicht. Die Nullpunkte wurden an jedem Beobachtungstage auf das sorgfältigste bestimmt und das Mittel aus je 6 Bestimmungen in jedem Halbkreis als der eigentliche Nullpunkt angenommen.

Die Polarisationsröhren waren mit einem mit Watte umhüllten Bleirohr umgeben, durch welches Wasser von einem bestimmten Temperaturgrad floss, um Rohr und Flüssigkeit bei constanter Temperatur zu erhalten. Das specifische Drehungsvermögen wurde nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha \cdot v}{l \cdot c} \text{ berechnet, worin } \alpha \text{ den beobachteten Drehungs-}$$

winkel (das Mittel aus 6 Bestimmungen in jedem Halbkreis), v das Volumen des Messkölbchens, l die Länge

der Flüssigkeitsschicht und c die angewandte Menge Substanz in Milligrammen bedeutet. Die Messkölbchen, in denen die Substanz gelöst wurde, fassten bei der Temperatur von 20° C. gerade 25 Cubikcentimeter oder 24,8560 Grm. Wasser.

Das Auffüllen der Kölbchen geschah bei einer Temperatur von 20° C., wie auch der Drehungs-Winkel bei dieser Temperatur beobachtet wurde.

Nachdem die Substanz (für jedes Alkaloïd natürlich dieselbe Menge) in dem Kölbchen abgewogen war, wurde die berechnete Menge titrirter Säure aus einer in $\frac{1}{50}$ ^{cm} getheilten Pipete zugegeben und nachher bei 20° C. mit destillirtem Wasser auf die Marke eingestellt. Zur grösseren Uebersichtlichkeit lasse ich hier zuerst die Zusammenstellung der Resultate für die einzelnen Alkaloïde folgen und führe erst nachher die einzelnen Zahlenwerthe an.

Molecüle-Säure auf 1 Molecül Brucin.	HCl.	HNO ₃ .	C ₂ H ₄ O ₂ .	C ₂ O ₄ H ₂ .	H ₂ SO ₄ .	CH ₂ O ₂ .	H ₃ PO ₄ .	C ₆ H ₈ O ₇ .	Absoluter Alkohol.
$\frac{1}{2}$	—	—	—	33°672	34°013	—	—	—	
$\frac{2}{3}$	—	—	—	—	—	—	—	35°859	
1	—35°859	35°509	35°596	34°110	34°022	36°471	35°509	35°771	— 80°08
2	—35°684	35°246	35°771	34°013	33°575	36°209	35°421	35°421	
3	—35°509	34°890	35°509	—	33°147	36°209	35°509	35°070	
4	—35°246	34°110	35°246	—	—	35°948	35°334	—	
6	—34°984	33°575	34°984	33°672	31°486	35°859	35°159	34°890	
10	—34°372	32°010	34°372	31°661	30°611	—	34°897	34°372	
20	—33°760	—	33°235	31°133	—	35°509	34°634	33°410	
30	—30°961	—	31°836	29°648	—	35°159	34°110	32°448	

Wir sehen aus dieser Tabelle, dass die Werthe des specifischen Drehungsvermögens des Brucin's beim Hinzufügen eines Molecül's einer einbasischen, oder eines halben Molecül's einer zweibasischen, oder eines Molecül's einer dreibasischen (mit einem oder zwei Drittel Molecül einer dreibasischen Säure konnte das Alkaloïd nämlich auch bei geringem Erwärmen nicht in Lösung gebracht werden) untereinander beinahe gleich sind.

Wir sehen ferner, dass das Drehungsvermögen dann beim Zusatz von grösseren Mengen Säure als gerade zur Neutralisation nöthig ist, für eine bestimmte Säure stetig, bei den verschiedenen Säuren aber in verschiedenem Maasse abnimmt.

Dabei bemerken wir auch, dass diese Abnahme keine sehr bedeutende ist.

Bei der geringen Löslichkeit einiger Salze des Brucin's war ich gezwungen, einen sehr geringen Concentrationsgrad anzuwenden. Da nun auch die Werthe des specifischen Drehungsvermögens sehr klein sind, der kleinste Fehler in der Beobachtung des Drehungswinkel's deswegen auch gleich einen grossen Einfluss auf den Werth des specifischen Drehungsvermögens hatte, so glaube ich, dass man im Ganzen den Werth des specifischen Drehungsvermögens des Brucin's in seinen neutralen oder sogenannten normalen Salzen als ziemlich gleichbedeutend annehmen kann. Es wird also die Natur des Drehungsvermögens des Brucin's durch Mengen von verschiedenen Säuren, die gerade zu seiner Neutralisation ausreichen, in demselben Maasse modificirt. Hier lasse ich die Zahlenwerthe der einzelnen Bestimmungen folgen.

Die Werthe des specifischen Drehungsvermögens des Alkaloïd's sind natürlich alle auf das wasserfreie Alkaloïd berechnet.

I.

Brucin in absolutem Alkohol:

$$p = 0,5322 \text{ Gr.}; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -204'59$$

$$(\alpha)_D = -80^{\circ}08$$

II.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -41'$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}859.$$

III.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'8$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}684.$$

IV.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'6$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}509.$$

V.

1 Mol. Brucin auf 4 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'3$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}246.$$

VI.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}984.$$

VII.

1 Mol. Brucin auf 10 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -39'3$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}372.$$

VIII.

1 Mol. Brucin auf 20 Mol. HCl.

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -38'6$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}760.$$

IX.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. HCl:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -35'4$$

$$(\alpha)_D = -30^{\circ}961.$$

X.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'6$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}509.$$

XI.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -40'3$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}246.$$

XII.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -39'8$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}89.$$

XIII.

1 Mol. Brucin auf 4 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0;$$

$$\alpha = -39'0$$

$$(\alpha)_D = -34^011.$$

XIV.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0;$$

$$\alpha = -38'4$$

$$(\alpha)_D = -33^0575.$$

XV.

1 Mol. Brucin auf 10 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -36'6$$

$$(\alpha)_D = -32^001.$$

XVI.

1 Mol. Brucin auf $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -38'8$$

$$(\alpha)_D = -34,013.$$

XVII.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -38'9$$

$$(\alpha)_D = -34^0022.$$

XVIII.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -38'4$$

$$(\alpha)_D = -33^0575.$$

XIX.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -37'9$$

$$(\alpha)_D = -33^0147.$$

XX.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -36'$$

$$(\alpha)_D = -31^0486.$$

XXI.

1 Mol. Brucin auf 19 Mol. H_2SO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -35'$$

$$(\alpha)_D = -30^0611.$$

XXII.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. CO_2H_2 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -41'7$$

$$(\alpha)_D = -36^0471.$$

XXIII.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. CO_2H_2 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -41'4$$

$$(\alpha)_D = -36^0209.$$

XXIV.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. CO_2H_2 :

$$p = 0,2382, v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -41'4$$

$$(\alpha)_D = -36^0209.$$

XXV.

1 Mol. Brucin auf 4 Mol. CO_2H_2 :

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-41'1$$

$$(\alpha)_D=-35^{\circ}948.$$

XXVI.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. CO_2H_2 :

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-41'$$

$$(\alpha)_D=-35^{\circ}859.$$

XXVII.

1 Mol. Brucin auf 20 Mol. CO_2H_2 :

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-40'6$$

$$(\alpha)_D=-35^{\circ}509.$$

XXVIII.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. CO_2H_2 :

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-40'2$$

$$(\alpha)_D=-35^{\circ}159.$$

XXIX.

1 Mol. Brucin auf $\frac{1}{2}$ Mol. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-38'5$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}672.$$

XXX.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-39'$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}11.$$

XXXI.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. $C_2O_4H_2$:

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -38'8$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}013.$$

XXXII.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. $C_2O_4H_2$:

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -38'5$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}672.$$

XXXIII.

1 Mol. Brucin auf 10 Mol. $C_2O_4H_2$:

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -36'2$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}661.$$

XXXIV.

1 Mol. Brucin auf 20 Mol. $C_2O_4H_2$:

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -35'6$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}133.$$

XXXV.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. $C_2O_4H_2$:

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -33'9$$

$$(\alpha)_D = -29^{\circ}648.$$

XXXVI.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. H_3PO_4 :

$$p=0,2382; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha = -30'6$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}509.$$

XXXVII.

- 1 Mol. Brucin auf 2 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-40'5$
 $(\alpha)_D=-35^0421$.

XXXVIII.

- 1 Mol. Brucin auf 3 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-40'6$
 $(\alpha)_D=-55^0509$.

XXXVIII.

- 1 Mol. Brucin auf 4 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-40'4$
 $(\alpha)_D=-35^0334$.

XL.

- 1 Mol. Brucin auf 6 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-40'2$
 $(\alpha)_D=-35^0159$.

XLI.

- 1 Mol. Brucin auf 10 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-39'9$
 $(\alpha)_D=-34^0897$.

XLII.

- 1 Mol. Brucin auf 20 Mol. H_3PO_4 :
 $p=0,2382$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$
 $\alpha=-39'6$
 $(\alpha)_D=-34^0634$.

XLIII.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. H_3PO_4 :

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -39'$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}11.$$

XLIII.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -40'7$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}596.$$

XLV.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -40'9$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}771.$$

XLVI.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -40'6$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}509.$$

XLVII.

1 Mol. Brucin auf 4 Mol. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -40'3$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}246.$$

XLVIII.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$:

$$p = 0,2382; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -40'$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}984.$$

XII.

1 Mol. Brucin auf 10 Mol. $C_2O_2H_4$:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200, t = 20^0$$

$$\alpha = -39'3$$

$$(\alpha)_D = -34^0372.$$

L.

1 Mol. Brucin auf 20 Mol. $C_2O_2H_4$:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -38'$$

$$(\alpha)_D = -33^0325.$$

LI.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -36'4$$

$$(\alpha)_D = -31^0836.$$

LII.

1 Mol. Brucin auf $\frac{2}{3}$ Mol. Citronensäure:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -41'$$

$$(\alpha)_D = -35^0859.$$

LIII.

1 Mol. Brucin auf 1 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -40'9$$

$$(\alpha)_D = -35^0771.$$

LIIII.

1 Mol. Brucin auf 2 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,2382; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -40'5$$

$$(\alpha)_D = -35^0421.$$

LV.

1 Mol. Brucin auf 3 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-40'1$$

$$(\alpha)_D=-35^{\circ}072.$$

LVI.

1 Mol. Brucin auf 6 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-39'8$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}89.$$

LVII.

1 Mol. Brucin auf 10 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-39'3$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}372.$$

LVIII.

1 Mol. Brucin auf 20 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-38'2$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}41.$$

LIX.

1 Mol. Brucin auf 30 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2382; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20;$$

$$\alpha=-37'1$$

$$(\alpha)_D=-32^{\circ}448.$$

Auf dieselbe Manier habe ich nun, wie aus Nachstehendem ersichtlich wird, die Modificationen im specifischen Drehungsvermögen des Strychnins in neutralen und sauren Lösungen studirt. Die Resultate stimmen

hier noch besser untereinander überein, als es beim Brucin der Fall ist.

Zur grösseren Uebersichtlichkeit lasse ich auch hier zuerst die Zusammenstellung der einzelnen Beobachtungen folgen.

Auffallend ist aber, dass die Werthe des specifischen Drehungsvermögens des Brucin's und Strychnin's in neutralen Lösungen beinahe gleich sind; während für die Werthe des specifischen Drehungsvermögens der reinen Alkaloïde aber ganz auseinandergehende Zahlen erhalten worden sind. Ob dieses eigenthümliche Verhalten vielleicht seinen Grund in der ähnlichen Molekularen-Structur der Salze des Strychnin's und Brucin's hat, kann ich hier nicht weiter verfolgen.

Im folgenden sind die erhaltenen Resultate der einzelnen Bestimmungen angeführt.

Molecule-Säure auf 1 Molecül Strychnin.	HCl.	HNO ₃ .	C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ O ₄ H ₂	H ₂ SO ₄ .	CH ₂ O ₂ .	H ₃ PO ₄ .	H ₃ A ₃ O ₄ .	C ₆ H ₈ O ₇ .	Alkohol.
$\frac{1}{2}$	—	—	—	34 ⁰ 4	34 ⁰ 3	—	—	—	—	
$\frac{2}{3}$	—	—	—	—	—	—	—	—	34 ⁰ 40	
1	—34 ⁰ 12	34 ⁰ 12	34 ⁰ 04	33 ⁰ 1	35 ⁰ 3	34 ⁰ 04	34 ⁰ 40	33 ⁰ 89	33 ⁰ 89	Vom
2	—34 ⁰ 7	33 ⁰ 4	32 ⁰ 17	32 ⁰ 7	33 ⁰ 7	34 ⁰ 04	34 ⁰ 22	33 ⁰ 97	34 ⁰ 14	spezifischen
3	—34 ⁰ 2	32 ⁰ 8	32 ⁰ 49	32 ⁰ 6	33 ⁰ 5	33 ⁰ 44	33 ⁰ 89	33 ⁰ 40	33 ⁰ 40	Gewicht
4	—	32 ⁰ 8	32 ⁰ 81	31 ⁰ 19	33 ⁰ 3	—	33 ⁰ 49	32 ⁰ 49	32 ⁰ 86	$d_{4}^{20}=0,8543$
6	—33 ⁰ 4	—	32 ⁰ 24	—	31 ⁰ 5	—	33 ⁰ 22	32 ⁰ 41	32 ⁰ 49	
10	—34 ⁰ 0	—	32 ⁰ 11	—	—	33 ⁰ 38	33 ⁰ 0	31 ⁰ 49	31 ⁰ 89	von
12	—33 ⁰ 4	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	—	—	32 ⁰ 11	—	—	—	—	—	—	— 114 ⁰ 7
20	—	—	—	—	—	32 ⁰ 98	31 ⁰ 88	29 ⁰ 86	31 ⁰ 40	bis
24	—	—	32 ⁰ 33	—	—	—	—	—	—	
30	—	—	31 ⁰ 34	—	—	32 ⁰ 0	31 ⁰ 25	—	30 ⁰ 59	— 109 ⁰ 3
38	—	—	31 ⁰ 42	—	—	—	—	—	—	
40	—	—	—	—	—	29 ⁰ 86	—	—	—	

Strychnin in Lösungen in Alkohol von der Dichte

$$d_{4}^{20} = 0,85438.$$

Es sind hier zwei verschiedene Proben von Strychnin untersucht worden. Eine Probe erhielt ich von Herrn Prof. A. C. Oudemans, welcher dieselbe von Herrn Dr. de Vry erhalten hatte, die andere war von Trommsdorff bezogen worden. Die Polarisationen stimmen ziemlich genau überein.

LX.

$$p = 0,1017; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -56'3$$

$$(\alpha)_D = -115^{\circ}3.$$

LXI.

$$p = 0,2028; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -1^{\circ}47'3$$

$$(\alpha)_D = -110^{\circ}2.$$

LXII.

$$p = 0,2500; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -2^{\circ}11'2$$

$$(\alpha)_D = -109^{\circ}3.$$

LXIII.

$$p = 0,1017; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -55'7$$

$$(\alpha)_D = -114^{\circ}2.$$

LXIV.

$$p = 0,2028; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -1^{\circ}47'1$$

$$(\alpha)_D = -109^{\circ}9.$$

LXV.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'4$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}12.$$

LXVI.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-35'$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}7.$$

LXVII.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ CC.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'5$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}2.$$

LXVIII.

1 Mol. Strychnin auf 6 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-33'7$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}4.$$

LXVIII.

1 Mol. Strychnin auf 8 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'3$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}0.$$

LXX.

1 Mol. Strychnin auf 12 Mol. Salzsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-33'7$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}4.$$

LXXI.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Salpetersäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'4$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}12.$$

LXXII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Salpetersäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'7$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}4.$$

LXXIII.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Salpetersäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'2$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}8.$$

LXXIV.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Salpetersäure: ¹⁾

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'2$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}8.$$

LXXV.

1 Mol. Strychnin auf $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'6$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}3.$$

¹⁾ Mit 6 und mehr Moleculen Salpetersäure konnte das Alkaloid nicht in Lösung erhalten werden.

LXXVI.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -35'6$$

$$(\alpha)_D = -35^{\circ}3.$$

LXXVII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}7.$$

LXXVIII.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'8$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}5.$$

LXXIX.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'6$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}3.$$

LXXX.

1 Mol. Strychnin auf 6 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -31'76$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}5.$$

Mit mehr als 6 Moleculen Schwefelsäure konnte das Alkaloïd beim gelinden Erwärmen in Lösung gebracht werden; beim Erkalten krystallisirte dasselbe jedoch theilweise wieder aus.

LXXXI.

1 Mol. Strychnin auf $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,2100; \quad v = 25 \text{ Cc.}; \quad l = 220; \quad t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -38'25$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}49.$$

LXXXII.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,2100; \quad v = 25 \text{ Cc.}; \quad l = 220; \quad t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -36'75$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}14.$$

LXXXIII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,2100; \quad v = 25 \text{ Cc.}; \quad l = 220; \quad t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -36'33$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}72$$

LXXXIV.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,2100; \quad v = 25 \text{ Cc.}; \quad l = 220; \quad t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -36'25$$

$$(\alpha)_D = -32'69.$$

LXXXV.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,2100; \quad v = 25 \text{ Cc.}; \quad l = 220; \quad t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'58$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}19.$$

Mit mehr als 4 Molecülen Oxalsäure konnte das Alkaloid nicht polarisirt werden, da die Lösung im Polarisationsrohr zu krystallisiren anfangt.

LXXXVI.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 220; t = 20;$$

$$\alpha = -37'75$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}04$$

LXXXVII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 220; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -35'67$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}17.$$

LXXXVIII.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 220; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -36'03$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}49.$$

LXXXIX.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'09$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}81.$$

LXXXX.

1 Mol. Strychnin auf 6 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'5$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}24.$$

XCI.

1 Mol. Strychnin auf 10 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'4$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}11.$$

XCII.

1 Mol. Strychnin auf 12 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'4$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}11.$$

XCIII.

1 Mol. Strychnin auf 18 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'67$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}4.$$

XCIV.

1 Mol. Strychnin auf 24 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'59$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}33.$$

XCV.

1 Mol. Strychnin auf 30 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -31'59$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}34.$$

XCVI.

1 Mol. Strychnin auf 38 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -31'67$$

$$(\alpha)_D = -31^{\circ}42.$$

XCVII.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'32$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}04.$$

XCVIII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -34'32$$

$$(\alpha)_D = -34^{\circ}04.$$

XCIX.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'75$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}44.$$

C.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'75$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}44.$$

CI.

1 Mol. Strychnin auf 10 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'66$$

$$(\alpha)_D = -33^{\circ}38.$$

CII.

1 Mol. Strychnin auf 20 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -33'25$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}98.$$

CIII.

1 Mol. Strychnin auf 30 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,2100; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -32'25$$

$$(\alpha)_D = -32^{\circ}.$$

CIV.

- 1 Mol. Strychnin auf 40 Mol. Ameisensäure;
 $p=0,2100$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^{\circ}$;
 $\alpha=-30'17$
 $(\alpha)_D=-29^{\circ}86$.

CV.

- 1 Mol.¹⁾ Strychnin auf 1 Mol. Arsensäure:
 $p=0,2100$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^{\circ}$;
 $\alpha=-34'17$
 $(\alpha)_D=-33^{\circ}89$.

CVI.

- 1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Arsensäure:
 $p=0,2100$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^{\circ}$;
 $\alpha=-34'25$
 $(\alpha)_D=-33^{\circ}97$.

CVII.

- 1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Arsensäure:
 $p=0,2100$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^{\circ}$;
 $\alpha=-33'67$
 $(\alpha)_D=-33^{\circ}40$

CVIII.

- 1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Arsensäure:
 $p=0,2100$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^{\circ}$;
 $\alpha=-32'75$
 $(\alpha)_D=-32^{\circ}49$.

¹⁾ Mit $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Mol. konnte das Alkaloïd nicht in Lösung gebracht werden.

CIX.

1 Mol. Strychnin auf 6 Mol. Arsensäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-32'67$$

$$(\alpha)_D=-32^{\circ}41.$$

CX.

1 Mol. Strychnin auf 10 Mol. Arsensäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-31'75$$

$$(\alpha)_D=-31^{\circ}49.$$

CXI.

1 Mol. Strychnin auf 20 Mol. Arsensäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-30'17$$

$$(\alpha)_D=-29^{\circ}86.$$

1 Mol. Strychnin auf 30 Mol. Arsensäure konnte nicht polarisirt werden, da auskrystallisirt.

CXII.

1 Mol. ¹⁾ Strychnin auf $\frac{2}{3}$ Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-34'67$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}40.$$

CXIII.

1 Mol. Strychnin auf 1 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-34'17$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}89.$$

¹⁾ Mit $\frac{1}{3}$ Mol. Citronensäure konnte das Alkaloid nicht in Lösung gebracht werden.

CXIV.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-34'42$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}14.$$

CXV.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-33'67$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}40.$$

CXVI.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-33'17$$

$$(\alpha)_D=-32^{\circ}86.$$

CXVII.

1 Mol. Strychnin auf 6 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}, l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-32'75$$

$$(\alpha)_D=-32^{\circ}49.$$

CXVIII.

1 Mol. Strychnin auf 10 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-32'09$$

$$(\alpha)_D=-31^{\circ}89.$$

CXIX.

1 Mol. Strychnin auf 20 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Ce.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-31'67$$

$$(\alpha)_D=-31^{\circ}40.$$

CXX.

1 Mol. Strychnin auf 30 Mol. Citronensäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-30'84$$

$$(\alpha)_D=-30^{\circ}59.$$

CXXI.

1 Mol.¹⁾ Strychnin auf 1 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'75$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}40.$$

CXXII.

1 Mol. Strychnin auf 2 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'50$$

$$(\alpha)_D=-34^{\circ}22.$$

CXXIII.

1 Mol. Strychnin auf 3 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-34'09$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}89.$$

CXXIV.

1 Mol. Strychnin auf 4 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-33'75$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}49.$$

¹⁾ Mit $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Mol. Citronensäure konnte das Alkaloid nicht in Lösung gebracht werden.

CXXV.

1 Mol. Strychnin auf 10 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-33'23$$

$$(\alpha)_D=-33^{\circ}.$$

CXXVI.

1 Mol. Strychnin auf 20 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-32'08$$

$$(\alpha)_D=-31^{\circ}88.$$

CXXVII.

1 Mol. Strychnin auf 30 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,2100; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-31'50$$

$$(\alpha)_D=-31^{\circ}25.$$

Beim Morphin lässt sich eine noch grössere Uebereinstimmung in den Resultaten bemerken.

Hier unterscheiden sich, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, die erhaltenen Zahlenwerthe für das specifische Drehungsvermögen nicht ganz um 1 Procent von dem ganzen Betrag des specifischen Drehungsvermögens.

Dies lässt sich aber auch leicht aus der grösseren Concentration der Lösungen und überhaupt aus dem grösseren beobachteten Drehungswinkel erklären, wodurch die Fehler im Bestimmen des Drehungswinkels auf das Endresultat natürlich keinen solchen Einfluss hatten, wie es bei den beobachteten kleinen Drehungswinkeln beim Brucin und Strychnin der Fall war.

Molecüle-Säure auf 1 Molecül Morphin.	HCl.	HNO ₃ .	H ₂ SO ₄ .	C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ H ₂ O ₄	H ₃ PO ₄ .	H ₃ AsO ₄ .	CH ₂ O ₂ .	C ₆ H ₈ O ₇	Absoluter Alkohol.
1/2	—	—	128°23	—	127°69	—	—	—	—	
1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	128°04	
1	—128°23	128°43	128°33	129°07	127°59	128°38	128°38	128°32	127°99	
2	—127°50	128°28	128°19	129°12	127°59	128°09	128°63	128°73	127°84	
3	—127°45	128°14	128°09	128°97	127°45	128°14	128°48	128°78	127°84	Mittel
4	—127°35	128°14	—	128°73	—	—	—	128°78	127°69	aus drei
6	—126°51	128°09	123°16	128°67	127°35	127°59	128°28	128°48	127°50	Bestim-
8	—	127°74	—	—	—	—	—	—	—	mungen
10	—126°61	—	122°72	128°48	126°27	126°76	127°65	128°23	126°97	—140°49.
15	—	—	—	—	126°31	—	—	—	—	
20	124°79	—	—	128°48	—	125°77	127°07	128°23	126°81	
30	—	—	—	128°67	—	124°99	126°86	128°09	126°17	
60	—	—	114°26	—	—	—	—	—	—	

Während bei ersterem ein Unterschied von 1 Minute beim Bestimmen des Drehungswinkels das Endresultat um 1 ganzen Grad änderte, machte derselbe Unterschied bei letzterem nur eine Aenderung um $\frac{1}{2}$ Grad.

Die beigefügte Zusammenstellung führt diese That-
sachen klar vor Augen.

Wir bemerken, dass auch hier die Natur der Säure beinahe keinen Einfluss auf die Aenderungen im Drehungsvermögen ausübt. Nur wenn ein grosser Ueberschuss von Säure angewendet wurde, zeigte sich im Verhalten gegen das polarisirte Licht ein kleiner Unterschied. Im Allgemeinen wurde bemerkt, dass das Drehungsvermögen beim Zufügen organischer Säuren viel stationärer blieb, als beim Zufügen von Mineralsäuren. Diese Erscheinung lässt sich aber leicht durch die stärkere Einwirkung der Mineralsäuren überhaupt auf organische Substanzen erklären, wodurch dieselben auch stärkeren Aenderungen in der molecularen Structur, die ja das optische Drehungsvermögen bewirkt, unterworfen werden.

Die Resultate der einzelnen Beobachtungen sind folgende:

CXXVIII.

Morphin + aq. in absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0,2500$ entsprechend $0,2351$ wasserfreies Alkaloïd;

$v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$\alpha = -2^{\circ}38'42$

$(\alpha)_D = -140^{\circ}38$.

CXXVIII.

$p = 0,3500 = 0,3292$ wasserfreies Alkaloïd;

$v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$\alpha = -3^{\circ}40'71$

$(\alpha)_D = -139^{\circ}77$.

CXXX.

$p=0,4500=0,4232$ wasserfreies Alkaloid;

$v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$;

$\alpha=-4^047'09$

$(\alpha)_D=-141^033.$

CXXXI.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Salzsäure:

$p=0,4232$; ¹⁾ $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$;

$\alpha=-4^020'5$

$(\alpha)_D=-128^023.$

CXXXII.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Salzsäure:

$p=0,4232$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$;

$\alpha=-4^019'$

$(\alpha)_D=-127^050.$

CXXXIII.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Salzsäure:

$p=0,4232$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$;

$\alpha=-4^018'9$

$(\alpha)_D=-127^045.$

CXXXIV.

1 Mol. Morphin auf 4 Mol. Salzsäure:

$p=0,4232$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$

$\alpha=-4^018'7$

$(\alpha)_D=-127^035.$

CXXXV.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Salzsäure:

$p=0,4232$; $v=25$ Cc.; $l=200$; $t=20^0$

$\alpha=-4^017'$

$(\alpha)_D=-126^051.$

¹⁾ Wasserfreies Alkaloid.

CXXXVI.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Salzsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}17'2$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}61.$$

CXXXVII.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Salzsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}13'5$$

$$(\alpha)_D=-124^{\circ}79.$$

CXXXVIII.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}22'2$$

$$(\alpha)_D=-129^{\circ}07.$$

CXXXIX.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}22'3$$

$$(\alpha)_D=-129^{\circ}12.$$

CXL.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}22'$$

$$(\alpha)_D=128^{\circ}97.$$

CXLI.

1 Mol. Morphin auf 4 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'5$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}73.$$

CXLII.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'4$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}67.$$

CXLIII.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}48.$$

CXLIV.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}48.$$

CXLV.

1 Mol. Morphin auf 30 Mol. Essigsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'4$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}67.$$

CXLVI.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'9$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}43.$$

CXLVII.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'6$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}28.$$

CXLVII.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'3$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}14.$$

CXLIX.

1 Mol. Morphin auf 4 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'3$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}14.$$

CL.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'2$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}09.$$

CLI.

1 Mol. Morphin auf 8 Mol. Salpetersäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'5$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}74.$$

Mit mehr als 8 Molecülen Salpetersäure konnte das Alkaloid nicht polarisirt werden, da starke Gelbfärbung der Lösung unter Entwicklung von Stickoxydgas eintrat.

CLII.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'7$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}82.$$

CLIII.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'5$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}73.$$

CLIV.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'6$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}78.$$

CLV.

1 Mol. Morphin auf 4 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'6$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}78.$$

CLVI.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}48.$$

CLVII.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'5$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}25.$$

CLVIII.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; \nu=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'5$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}25.$$

CLIX.

1 Mol. Morphin auf 30 Mol. Ameisensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'2$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}09.$$

CLX.

1 Mol. Morphin auf $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ C.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'5$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}23.$$

CLXI.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'7$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}33.$$

CLXII.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'4$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}19.$$

CLXIII.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'2$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}09.$$

CLXIV.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}10'2$$

$$(\alpha)_D=-123^{\circ}16.$$

CLXV.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}9'3$$

$$(\alpha)_D=-122^{\circ}72.$$

CLXVI.

1 Mol. Morphin auf 60 Mol. Schwefelsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-3^{\circ}52'1$$

$$(\alpha)_D=-114^{\circ}26.$$

CLXVII.

1 Mol. Morphin auf $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'4$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}69.$$

CLXVIII.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'2$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}59.$$

CLXIX.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'2$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}59.$$

CLXX.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}18'9$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}45.$$

CLXXI.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}18'7$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}35.$$

CLXXII.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ}$$

$$\alpha=-4^{\circ}16'5$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}27.$$

CLXXIII.

1 Mol. Morphin auf 15 Mol. Oxalsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}16'6$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}31.$$

CLXXIV.

1 Mol. Morphin auf $\frac{2}{3}$ Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'1$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}04.$$

CLXXV.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}99.$$

CLXXVI.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'7$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}84.$$

CLXXVII.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'7$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}84.$$

CLXXVIII.

1 Mol. Morphin auf 4 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'4$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}69.$$

CLXXIX.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}50.$$

CLXXX.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}18$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}97.$$

CLXXXI.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}17'6$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}81.$$

CLXXXII.

1 Mol. Morphin auf 30 Mol. Citronensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}16'3$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}17.$$

CLXXXIII.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'8$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}38.$$

CLXXXIV.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'2$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}09.$$

CLXXXV.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'3$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}14.$$

CLXXXVI.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'2$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}59.$$

CLXXXVII.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}17'5$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}76.$$

CLXXXVIII.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Phosphorsäure.

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}15'5$$

$$(\alpha)_D=-125^{\circ}77.$$

CLXXXIX.

1 Mol. Morphin auf 30 Mol. Phosphorsäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}13'9$$

$$(\alpha)_D=-124^{\circ}99.$$

CXC.

1 Mol. Morphin auf 1 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'8$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}38.$$

CXCI.

1 Mol. Morphin auf 2 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'3$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}63.$$

CXCII.

1 Mol. Morphin auf 3 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}21'$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}48.$$

CXCIII.

1 Mol. Morphin auf 6 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}20'6$$

$$(\alpha)_D=-128^{\circ}28.$$

CXCIV.

1 Mol. Morphin auf 10 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}19'3$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}65.$$

CXCV.

1 Mol. Morphin auf 20 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}18'2$$

$$(\alpha)_D=-127^{\circ}07.$$

CXCVI.

1 Mol. Morphin auf 30 Mol. Arsensäure:

$$p=0,4232; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^{\circ};$$

$$\alpha=-4^{\circ}17'7$$

$$(\alpha)_D=-126^{\circ}86.$$

Beim Codein sind gerade dieselben Erscheinungen beobachtet worden, wie ich sie vorhin für das Morphin klar gelegt habe.

Auch hier bemerken wir ein Maximum des Drehungsvermögens, welches meistentheils schon erreicht ist, wenn die Lösung die zur Neutralisation hinreichende Menge Säure enthält.

Die Maxima des Drehungsvermögens stimmen untereinander sehr genau überein. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt kaum einen halben Grad, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Von — 143°3 — 141°1.

Molecule-Säure auf 1 Molecül Codein.	HCl.	HNO ₃ .	CH ₂ O ₂ .	C ₂ H ₄ O ₂ .	C ₂ O ₄ H ₂ .	H ₂ SO ₄ .	H ₃ AsO ₄ .	C ₆ H ₈ O ₇ .	Absoluter Alkohol.
¹ / ₂	—	—	—	—	134°01	134°35	—	—	
1	-134°40	134°25	135°38	135°19	134°30	134°30	134°13	133°76	
2	-134°30	134°25	135°33	135°19	134°01	133°91	134°04	133°26	
3	-134°25	134°08	135°23	135°14	133°96	133°52	134°01	133°03	
4	-134°08	133°96	135°19	135°19	—	—	133°81	132°73	
5	—	—	—	—	133°81	—	—	—	
6	-133°57	133°14	—	134°99	—	133°26	—	132°19	
8	—	—	—	—	133°81	—	—	—	
10	-133°26	132°19	134°63	134°89	132°77	132°19	133°52	—	
20	-132°54	—	134°40	134°63	—	130°33	—	130°62	
30	-131°26	—	134°40	134°45	—	129°10	132°67	128°76	

Die Zahlenwerthe der einzelnen Beobachtungen sind folgende:

Lösung von Codeïn + H₂O in absolutem Alkohol.

CXCVII.

Angewandt 0,5786 Grm. Codeïn + H₂O entsprechend 0,5457 Codeïn;

also: $p = 0,5457$; $v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$$\alpha = -6^{\circ}15'4$$

$$(\alpha)_D = \frac{375'4 \cdot 25}{2 \cdot 0,5457} = -143^{\circ}3.$$

CXCVIII.

$p = 0,9818$; $v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$$\alpha = -11^{\circ}09'8$$

$$(\alpha)_D = -141^{\circ}1.$$

CXCIX.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. HCl:

$p = 0,4244$ (wasserfreies Codeïn); $v = 25$ Cc.;

$l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$$\alpha = -273'8$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}4.$$

CC.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. HCl:

$p = 0,4244$; $v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$$\alpha = -273'6$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}3.$$

CCI.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. HCl:

$p = 0,4244$; $v = 25$ Cc.; $l = 200$; $t = 20^{\circ}$;

$$\alpha = -273'5$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}25.$$

CCII.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. HCl:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -273'2.$$

$$(\alpha)_D = -134^{008}.$$

CCIII.

1 Mol. Codeïn auf 6 Mol. HCl:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -272'1$$

$$(\alpha)_D = -133^{057}.$$

CCIV.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. HCl:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -271'5$$

$$(\alpha)_D = -133^{026}.$$

CCV.

1 Mol. Codeïn auf 20 Mol. HCl:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -270'$$

$$(\alpha)_D = -132^{054}.$$

CCVI.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. HCl:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -267'4$$

$$(\alpha)_D = -131^{026}.$$

CCVII.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. HNO_3 :

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -273'5$$

$$(\alpha)_D = -134^{025}.$$

CCVIII.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. HNO_3 :

$$p=0,4244; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^0;$$

$$\alpha = -273'5$$

$$(\alpha)_D = -134^025.$$

CCVIX.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. HNO_3 :

$$p=0,4244; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^0;$$

$$\alpha = -273'2$$

$$(\alpha)_D = -134^008.$$

CCX.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. HNO_3 :

$$p=0,4244; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^0;$$

$$\alpha = -272'9$$

$$(\alpha)_D = -133^096.$$

CCXI.

1 Mol. Codeïn auf 6 Mol. HNO_3 :

$$p=0,4244; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^0;$$

$$\alpha = -271'3$$

$$(\alpha)_D = -133^014.$$

CCXII.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. HNO_3 :

$$p=0,4244; v=25 \text{ Cc.}; l=200; t=20^0;$$

$$\alpha = -269'3$$

$$(\alpha)_D = -132^019.$$

Mit mehr als 10 Molecülen Salpetersäure konnte das Alkaloid wegen starker Gelbfärbung nicht polarisirt werden.

CCXIII.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. $C_2H_4O_2$:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20;$$

$$\alpha = -275'4$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}19.$$

CCXIV.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. $C_2H_4O_2$:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'4$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}19.$$

CCXV.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. $C_2H_4O_2$:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'3$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}14.$$

CCXVI.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. $C_2H_4O_2$:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'4$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}19.$$

CCXVII.

1 Mol. Codeïn auf 6 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}99.$$

CCXVIII.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274'8$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}89.$$

CCXIV.

1 Mol. Codeïn auf 20 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274'5$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}63.$$

CCXX.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. Essigsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274'1$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}45.$$

CCXXI.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'8$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}38.$$

CCXXII.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'7$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}33.$$

CCXXIII.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'5$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}23.$$

CCXXIV.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -275'4$$

$$(\alpha)_D = -135^{\circ}19.$$

CCXXV.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274^{\circ}5$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}63.$$

CCXXVI.

1 Mol. Codeïn auf 20 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274'$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}40.$$

CCXXVII.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. Ameisensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -274'$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}40.$$

CCXXVIII.

1 Mol. Codeïn auf $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -273'7$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}35.$$

CCXXIX.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -273'6$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}30.$$

CCXXX.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ};$$

$$\alpha = -272'8$$

$$(\alpha)_D = -133^{\circ}91.$$

CCXXXI.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -272'$$

$$(\alpha)_D = -133^{\circ}52.$$

CCXXXII.

1 Mol. Codeïn auf 6 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -271'5$$

$$(\alpha)_D = -133^{\circ}26.$$

CCXXXIII.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -269'3$$

$$(\alpha)_D = -132^{\circ}19.$$

CCXXXIV.

1 Mol. Codeïn auf 20 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -265'5$$

$$(\alpha)_D = -130^{\circ}33.$$

CCXXXV.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. Schwefelsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -263'$$

$$(\alpha)_D = -129^{\circ}10.$$

CCXXXVI.

1 Mol. Codeïn auf $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -273'$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}01.$$

CCXXXVII.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -273'1$$

$$(\alpha)_D = -134 \text{ } 03.$$

CCXXXVIII.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -273'$$

$$(\alpha)_D = -134^0 01.$$

CCXXXIX.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -272'9$$

$$(\alpha)_D = -133^0 96.$$

CCXL.

1 Mol. Codeïn auf 5 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -272'6$$

$$(\alpha)_D = -133^0 81.$$

CCXLI.

1 Mol. Codeïn auf 8 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -272'6$$

$$(\alpha)_D = -133^0 81.$$

CCXLII.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. Oxalsäure:

$$p = 0,4244; \nu = 25 \text{ } ^\circ \text{ C.}; l = 200; t = 20^0$$

$$\alpha = -270'5$$

$$(\alpha)_D = -132^0 77.$$

CCXLIII.

1 Mol. ¹⁾ Codeïn auf 1 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -273'3$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}13.$$

CCXLIV.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -273'1$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}04.$$

CCXLV.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -273'$$

$$(\alpha)_D = -134^{\circ}01.$$

CCXLVI.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -272'6$$

$$(\alpha)_D = -133^{\circ}81.$$

CCXLVII.

1 Mol. Codeïn auf 10 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -272'$$

$$(\alpha)_D = -133^{\circ}52.$$

¹⁾ Mit $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ Mol. konnte das Alkaloïd nicht in Lösung gebracht werden.

CCXLVIII.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. Arsensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 270'3$$

$$(\alpha)_D = - 132^{\circ}67.$$

CCXLIX.

1 Mol. Codeïn auf 1 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 272'5$$

$$(\alpha)_D = - 133^{\circ}76.$$

CCL.

1 Mol. Codeïn auf 2 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 271'5$$

$$(\alpha)_D = - 133^{\circ}26.$$

CCLI.

1 Mol. Codeïn auf 3 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 271'$$

$$(\alpha)_D = - 133^{\circ}03.$$

CCLII.

1 Mol. Codeïn auf 4 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 270'4$$

$$(\alpha)_D = - 132^{\circ}73.$$

CCLIII.

1 Mol. Codeïn auf 6 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = - 269'3$$

$$(\alpha)_D = - 132^{\circ}19.$$

CCLIV.

1 Mol. Codeïn auf 20 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -266'1$$

$$(\alpha)_D = -130^{\circ}62.$$

CCLV.

1 Mol. Codeïn auf 30 Mol. Citronensäure:

$$p = 0,4244; v = 25 \text{ Cc.}; l = 200; t = 20^{\circ}$$

$$\alpha = -262'3$$

$$(\alpha)_D = -128^{\circ}76.$$

Aus den Resultaten meiner Untersuchung geht nun klar hervor, dass das Naturgesetz, welches Prof. A. C. Oudemans in seiner Untersuchung über das optische Drehungsvermögen des Chinamins ausgesprochen¹⁾ hat, sich für die vier einsäurigen Basen Strychnin, Brucin, Morphin und Codeïn vollständig bestätigt hat und höchst wahrscheinlich auch für alle anderen einsäurigen Basen Gültigkeit haben wird. Es lassen sich nämlich die Abweichungen, die ich bei meinen Versuchen gefunden, auch sehr leicht durch folgende Ursachen erklären, die alle einen bestimmten Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben.

Es können nämlich bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener fester Körper nur diejenigen Werthe benutzt werden, welche für die reinen Substanzen gelten,²⁾ es ist also nur das specifische Drehungsvermögen der im reinen und isolirten Zustande befindlichen Substanzen zu vergleichen und können die durch Einwirkung der inactiven Flüssigkeiten veränderten specifischen Drehungen nie ganz genaue Resultate geben.

¹⁾ Liebig's Annalen 197, S. 49 ff.

²⁾ Landolt p. 78.

Es konnte daher auch bei meinen Untersuchungen eine vollkommene Uebereinstimmung nicht erwartet werden, da man ja bei jedem Falle eine besondere Influenz der Concentration auf das specifische Drehungsvermögen der Verbindung zu erwarten hat. Was nun den Zurückgang der Zahlenwerthe für das specifische Drehungsvermögen der Alkaloïde bei Zufügung von einem Ueberschuss von Säure betrifft, so muss ich darauf hinweisen, dass ein Ueberschuss einer wasserbindenden Säure eigentlich dieselbe Wirkung haben muss als eine grössere Concentration; abgesehen davon muss man auch berücksichtigen, dass wo Säure an die Stelle von Wasser tritt eigentlich auch ein anderes Lösungsmittel vorhanden ist.

Es stellt sich also heraus, dass das Verhalten der einsäurigen Alkaloïde bei Gegenwart von Säuren gegen das polarisirte Licht ein Mittel in die Hand gibt, die Natur desselben zu beurtheilen, d. h. ob dasselbe ein-, zwei- oder mehrsäurig ist und es bestehen zwar für die einsäurigen Alkaloïde folgende specifische Merkmale:

I. Bei einem einsäurigen Alkaloïd ist das Maximum des Drehungsvermögens meistens schon erreicht, beim Zusatz einer zur Neutralisation gerade hinreichenden Menge Säure, während dasselbe Verhalten sich bei den zwei- oder mehrsäurigen nicht beobachten lässt.¹⁾

II. Es stimmen bei den einsäurigen Basen die Maxima des Drehungsvermögens beim Zusatz von verschiedenen Säuren sehr annähernd überein, was bei den zweisäurigen Alkaloïden wiederum nicht der Fall ist, wie es Prof. A. C. Oudemans nachgewiesen hat.²⁾

¹⁾ Liebig's Annalen 182, S. 51 ff.

²⁾ Loco citato.

Herrn Professor A. C. OUDEMANS jr. in Delft sage
ich an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank für
die gütige Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit
hat angedeihen lassen.

Freiburg i. B., im März 1882.



